

## 활성탄에 의한 사염화탄소 흡착공정에서 잔존수분의 영향

정성준 · 이대로 · 김태영 · 김진환\* · 김승재† · 조성용

전남대학교 환경공학과, \*화학공학과  
(2002년 4월 20일 접수, 2002년 9월 11일 채택)

## The Effect of Residual Water on the Adsorption Process of Carbon Tetrachloride by Activated Carbon Pellet

Sung Jun Jeong, Dae Lo Lee, Tae Young Kim, Jin Hwan Kim\*, Seung Jai Kim† and Sung Young Cho

Department of Environmental Engineering, \*Department of Chemical Engineering,  
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea  
(Received 20 April 2002; accepted 11 September 2002)

### 요 약

활성탄은 산업분야에서 촉매로도 사용되고 용제 회수, 가스 분리, 그리고 악취제거 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 본 연구에서는 입상활성탄에서 CTC(Carbon Tetrachloride,  $\text{CCl}_4$ )의 흡착능에 따른 잔존수분의 영향을 연구하였다. 고정층 흡착탑에서 CTC의 입구농도, 유속변화에 따른 파괴곡선과 흡착량의 변화 및 활성탄의 잔존수분 탈착특성도 함께 연구하였다. 활성탄의 잔존수분량은 0에서 20%(w/w)범위에 있었으며, 모든 실험은 298.15 K에서 수행하였으며 활성탄에 대한 사염화탄소의 흡착평형실험결과는 Langmuir등온식으로 잘 묘사되었다. 활성탄의 잔존 수분량이 증가함에 따라  $\text{CCl}_4$ 의 흡착량은 감소하였으며 사염화탄소의 흡착에 따른 잔존수분의 탈착은 지수적으로 감소되었고, LDF(linear driving force)모델을 이용하여 파괴곡선을 잘 묘사할 수 있었다.

**Abstract** – Activated carbons have been used as adsorbents in various industrial application, such as solvent recovery, gas separation, deodorization, and catalysts. In this study, the effects of residual water on the activated carbon adsorbent surface on the adsorption capacity of  $\text{CCl}_4$  were investigated. Adsorption behavior in a fixed bed was studied in terms of feed concentration, flow rate, breakthrough curve and adsorption capacity for  $\text{CCl}_4$ . Desorption characteristics of residual water on activated carbon were also studied. The water contents of the activated carbon were varied in the range of 0-20%(w/w) and all experiments were performed at 298.15 K. The adsorption equilibrium data  $\text{CCl}_4$  on the activated carbon were well expressed by Langmuir isotherm. The adsorption capacity of  $\text{CCl}_4$  decreased with increasing residual water content. Desorption of residual water in activated carbon decreased exponentially with  $\text{CCl}_4$  adsorption. The obtained breakthrough curves using LDF(linear driving force) model represented our experimental data.

Key words: Adsorption, Desorption,  $\text{CCl}_4$ , Activated Carbon

### 1. 서 론

VOCs(Volatile Organic Compounds)는 탄화수소화합물의 총칭으로 석유화학제품, 유기용제 기타 물질로서, VOC에 속하는 화합물에는 방향족 탄화수소와 지방족 탄화수소(paraffin, olefin계) 등의 일반 탄화수소와 질소, 산소 및 할로겐 원소를 포함하는 비균질탄화수소(aldehyde, keton 등)가 포함된다[1]. VOCs중 사염화탄소는 현재 휘발성유기화합물질의 규제제품 및 물질로(환경부고시 제1998-77호) 1998년 2월 21일에 개정된 환경관계법규에 의하면 대기오염물질 및 특정대기 유해물질로 규정되어 있다. 염소계 휘발성 화합물질은 dry cleaning, 소화기제조, 유

기성 화합물제조에서 용매로 사용되며, 프레온, 클로로포름 등의 제조, 세정제, 용제로도 사용된다. 사염화탄소는 발암성물질로 보고 되어 있으며(Fourth Annual Report on Carcinogens, NTP 85-002, 1985)[2] 현 기준, 중추신경의 장애, 빈뇨, 의식불명, 복통, 설사, 구토, 신장장애, 요독증상을 일으킨다. 이 외에도 흥분, 시력장애 등을 가져오는 유해한 물질이다. 사염화탄소는 1997년에 국내에서 총 26,919톤 그리고 1998년에 22,871톤이 수입되어 사용되었다[관세청자료]. 경제적으로는 많은 외화를 쓰면서 수입되어 사용하고 있는 실정이므로(할로겐화 유도체 98년 총 수입비: 총 1,287억원[관세청자료])이 물질을 제거 또는 제어하는 기술의 기초연구가 반드시 필요한 것이라 사료된다. VOCs를 제어하는 기술로는 열소각, 촉매소각, 활성탄 흡착, 저온응축, 흡수, 광촉매산화, 생물학적 처리가 사용되어져 왔다. 실제공정에서 방지기술 선택시 배출가스의 조성 및 농도, 함유된 유기화합물질의 특성(폭발한계, 응축성, 용

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjkim@chonnam.ac.kr

해성, 흡착성 등), 온도, 압력, 습도 등을 고려하여 규제법규를 준수하면서도 총비용이 가장 저렴한 방지기술을 선정한다. 그 중 흡착법은 다양한 화합물을 처리할 수 있고 어떤 구조물에도 쉽게 적용할 수 있으며 높은 포집효율을 가지고 있어 여러형태의 media(활성탄, silica 등)를 이용, 비용을 절감하고 효율을 증가시킬 수 있다[3]. 최근 개발된 흡착기술은 처리전의 VOC 농도가 20 ppm부터 최저폭발한계(LEL)의 1/4 농도까지 처리할 수 있도록 발전하였으며 이 이하로는 처리가 어렵고 비경제적이다. VOC 농도가 흡착시설의 처리상한선을 초과하는 경우 소각시설이나 막분리 또는 응축시설을 사용하는 것이 경제적이 될 수 있다. 그러나 흡착시설은 유기용제의 회수가 가능하며 재사용이 가능하거나 값비싼 VOC의 회수시 처리비용을 상당히 줄일 수 있다는 큰 장점이 있다. 또한 흡착시설에서 VOC를 농축시킨 후 소각시설에서 소각하거나 막분리 또는 응축시설을 이용하여 경제적으로 회수할 수도 있다[4]. 실제 공정에서는 압력순환흡착공정(Pressure Swing Adsorption Process) 및 열순환흡착공정(Thermal Swing Adsorption Process)을 많이 사용하고 있다. 열순환식 흡-탈착공정은 흡착, 탈착 그리고 재생과정으로 구성되어 있으며 이를 이용한 여러 가지 휘발성 유기물질을 흡착회수에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다[5-11].

Nelson 등[12]이 1976년 respirator cartridge 효율성에 대해서 연구한 이후로 활성탄 흡착공정에서 활성탄에 의한 VOC 흡착시, 공기중의 수분이 VOC의 흡착공정에 미치는 영향에 관한 연구를 수행하였다[13-20]. 그러나 흡착과정이 끝난 다음 수증기로 활성탄을 재생시킬 경우 건조가스로 흡착탑을 건조시킨 후에도 활성탄내에 수분은 잔존하게 되는데 이러한 잔존 수분의 영향에 대해서는 Biron과 Evans[21]는 활성탄내에 잔존하는 수분과 공급기류중 습도에 의한 유기증기의 수용성 효과를 연구하였다. 이 연구에서 유기성증기의 수용성차이를 통하여 활성탄표면의 흡착현상을 잘 설명해주고 있으며, Delage 등[20]은 활성탄내에 9.8%(w/w) 잔존수분과 0-60%의 공기중의 상대습도 사이에서 VOC 흡착에 대한 영향을 연구하였으나 아직은 활발히 연구가 수행되고 있지 않다.

이러한 변수들이 존재하는 공정의 개발을 위해서는 흡착분리공정의 모사와 설계를 위해 필요한 흡착제의 용량 및 선택도를 제공하기 때문에[22] 흡착제와 피흡착제 사이의 흡착평형 및 동특성에 대한 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 성형활성탄에 대한 사염화탄소의 흡착평형 데이터를 얻어 이를 토대로 사염화탄소의 흡착동특성을 연구하였다. 활성탄내에 잔존하는 수분함량에 따른 사염화탄소의 흡착평형, 흡착속도, 흡착과과 곡선의 변화, 잔존수분에 따른 흡착량의 변화, 탈착되어 나오는 수분량의 변화 등을 고려하여 실제 활성탄 흡착공정에 적용 할 수 있는 기초 자료를 얻고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 컬럼내에서의 물질수지식

수학적 모델로써 고정층에서 동적인 등온흡착과과과정은 물질수지, 기상과 활성탄사이의 물질전달, 흡착평형관계, 경계조건들에 기초하고 있으므로 이런 관점에서 흡착평형과 공정의 동역학 양상 모두 설명되어야 한다. 여기에 사용된 모델은 Langmuir, Freundlich, Sips 등온식을 사용했으며 물질전달은 LDF 모델에 의해서 표현하였다.

활성탄으로 충전된 고정층에서 사염화탄소의 흡착에 대한 동적모형을 세우기 위해 다음과 같은 사항을 가정하였다.

- (1) 시스템은 등온과정이며, 흡착제는 구형이다.
- (2) 흡착제 내의 세공구조는 균일한 분포로 이루어져 있다.
- (3) 반경방향의 압력구배, 농도구배 및 유속은 무시할 수 있으며, 흡착동온선은 Langmuir 모델식으로 나타낼 수 있다.

(4) 유체의 물리적 성질들은 일정하며, 축 확산 플러그 유동으로 볼 수 있다.

(5) 물질전달 저항은 흡착제 내의 확산저항과 외부의 유체상과 흡착제 표면사이의 물질 전달 저항으로 구성되어 있다.

(6) 흡착속도는 입자내의 확산이 율속단계이며, 따라서 세공내의 각 지점에서 국부 평형이 성립된다.

(7) 물질전달속도는 LDFA model로 표현할 수 있다.

(8) 흡착탑 내에서 기체의 유속은 일정하다.

(9) 흡착탑 내에서 압력강하는 무시할 수 있다.

위의 가정에서 축방향분산을 고려한 고정층의 일부분에대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$-D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} + v \frac{\partial C_i}{\partial Z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} \rho_p \frac{\partial q_i}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

$$C_i(z, t=0) = 0 \quad (2)$$

$$D_L \frac{\partial C_i}{\partial Z} \Big|_{z=0} = -v(C_i|_{z=0} - C_i|_{z=0'}) \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial Z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (4)$$

식 (3)과 (4)는 Wehner and Wilhelm(1956)가 제안한 분산된 plug flow에 대한 물질 흐름의 경계조건이다.

### 2-2. 입자내부에서의 물질 수지식

일반적으로 다공성 흡착제에 대한 흡착속도는 세공내의 물질이동에 의해 지배를 받는다. 만약, 활성화에너지가 충분히 크고 이웃하는 흡착 site를 이용할 수 있다면, 내부의 세공을 따라 흡착된 물질이 이동할 수 있다[23]. 입자내부의 물질전달을 설명하기 위해 본 연구에서는 LDF 모델을 사용하였다. LDF 모델은 입자내부에서 흡착농도의 분포를 parabolic 및 quadratic 형으로 가정하면 다음과 같다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{3k_f}{R_p \rho_p} (C - C_s) = k_s (q_s - q) \quad (5)$$

여기서  $k_s$ 는 표면확산계수로서 실험데이터와 모사치를 비교함으로써 그 값이 결정된다.

### 2-3. 물질전달계수의 결정

고정층흡착에 대한 경막물질전달계수는 다음 식을 사용하여 결정했다[24].

$$k_f = \frac{D_m}{2R_p} (2.0 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}^{0.33}) \quad (6)$$

Micropore 저항은 무시되고, LDF 물질전달 계수는 biporous 구형 흡착제에 대한 물질전달저항과 관계되며 다음과 같다.

$$\frac{1}{k_s} = \frac{R_p}{3k_f} \cdot \frac{q^* \rho_p}{C_o} + \frac{R_p^2}{15\tau_p D_e} \cdot \frac{q^* \rho_p}{C_o} \quad (7)$$

Kunudsen diffusivity는 다음의 관계식으로부터 구할 수 있다[25].

$$D_k = 9700 r_{po} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (8)$$

유효확산계수( $D_e$ )는 분자확산계수( $D_m$ ), Kundsens diffusivity( $D_k$ ), 및 표면확산계수( $D_s$ )와 관계되며 다음과 같다[26].

$$\frac{1}{D_e} = \frac{\tau_p}{D_m} + \frac{1}{\frac{D_K}{\tau_p} + \frac{1-\epsilon_p}{\epsilon_p} \left( \frac{q^* \rho_p}{C_o} \right) \frac{D_s}{\tau_s}} \quad (9)$$

Surface diffusivity( $D_s$ )는 pore tortuosity( $\tau_p$ )와 surface tortuosity( $\tau_s$ )가 같다고 가정하므로 식 (9)로부터 구할 수 있다[27]. 여기에 사용된 tortuosity 값은 4를 사용하였다.

측방향분산계수( $D_L$ )는 다음 식으로부터 구하였다[28].

$$\frac{1}{P_e} = \frac{D_L}{2\nu R_p} \quad (10)$$

$$\frac{1}{P_e} = \frac{r_1 \epsilon}{ReSc} + \frac{1}{P_{e\infty} \left( 1 + \frac{\beta r_1 \epsilon}{ReSc} \right)} \quad (11)$$

여기서

$$r_1=0.73, \beta=13, P_{e\infty}=2.0, P_e=\text{Peclet number}$$

### 3. 실험

#### 3-1. 흡착제 및 흡착물질

##### 3-1-1. 흡착제

흡착제로는 Norit(B4)사의 pellet type의 성형 활성탄을 사용하였다. 흡착제는 사용하기 전에 진공건조기에서 24시간 동안 393.15 K의 온도로 건조시킨 다음 수분의 영향을 고려하여 실리카겔이 채워진 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 세공용적, 세공크기 및 비표면적 측정에는 질소 흡착법을 이용하여 구하였으며, 측정되거나 제공된 활성탄 Norit(B4)의 물리적인 특성을 Table 1에 나타내었다.

##### 3-1-2. 흡착물질

흡착물질로 사용된 사염화탄소는 99.5%, Showa(Japan)제품을 전처리 없이 사용하였으며 사염화탄소의 물리적 성질은 Table 2에 나타내었다. 298.15 K, 308.15 K, 318.15 K에서의 흡착물질의 포화증기압( $P_s$ )과 포화

Table 1. Physical properties of activated carbon used

| Physical properties                  | Activated carbon pellet |
|--------------------------------------|-------------------------|
| Supplier                             | Norit(B4)               |
| Equivalent diameter(cm)              | 0.326                   |
| Pellet length(cm)                    | 0.670                   |
| BET surface area(m <sup>2</sup> /g)* | 826                     |
| Pore distribution**                  |                         |
| Micropore distribution(<1 nm)        | 45.16%                  |
| Transition pores(1-100 nm)           | 9.68%                   |
| Macropores(>100 nm)                  | 45.16%                  |
| Porosity                             | 0.68                    |

\*from manufacturer

\*\*from nitrogen adsorption at 77 K

Table 2. Physical properties of solvent used

| Items                          | CCl <sub>4</sub> |
|--------------------------------|------------------|
| Manufactured                   | Showa(Japan)     |
| Molecular weight               | 153.82           |
| Purity grade[%]                | 99.5             |
| Boiling point temp.[K]*        | 349.85           |
| Critical point pressure [atm]* | 45.0             |
| Vapor pressure[mmHg]**         | 114.38           |

\*Properties are obtained from data book

\*\*Vapor pressures were calculated from Antoine equation at 298.15 K

농도( $C_s$ )는 Antoine 식[29]을 이용해서 구하였으며 여기에 이용된 흡착 물질의 몰부피( $V_s$ )는 Rackett 식[30]으로 구하였다. 공급기류로는 air (99.9%)를 사용하였다.

#### 3-2. 실험방법

##### 3-2-1. 흡착평형실험

잔존수분이 없는 경우 Cahn electronic balance가 설치된 증량식 흡착 실험 장치로 흡착평형실험을 수행하였으며 이 실험 장치의 구성도는 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험장치는 실험하는 동안 항온을 유지하기 위해 항온실 내에 설치되어 있다. Cahn electronic balance 외의 모든 장치는 Pyrex 유리로 제작되었으며 밸브는 부식을 막기 위하여 초자료를 사용하였다.

Pellet type 활성탄 적당량을 측정하여 Cahn electro balance에 장착이 되어 있는 pan 위에 분동과 함께 넣은 후 진공 펌프로 탈기하였다. 시료의 무게가 일정해 진 후, 항온수조를 이용하여 원하는 실험온도 (298.15 K, 308.15 K, 318.15 K)를 유지하면서 다시 충분한 시간동안(약 5시간 이상) 탈기하였다. 탈기가 끝난 후 valve 4를 잠그고 valve 1을 열어 시료병으로부터 사염화탄소 시료를 증발시켜 장치 내에 유입 되도록 하였다. 압력이 원하는 값에 도달하면 valve 4를 닫고 흡착량의 변화를 측정하였다. 잔존수분에 대한 흡착평형실험은 column dynamic method로 실험을 행하였다.

##### 3-2-2. 고정층 흡착실험

단일성분의 고정층 흡착실험에서 활성탄내에 잔존하는 수분의 영향을 측정하기 위한 장치는 Fig. 2와 같다. 실험장치의 모든 관은 직경이 1/4" 스테인리스 강관을 사용하였으며 흡착탑의 직경은 1/2" 이고 밸브와 관 부속물들은 Swagelok Co. 제품을 사용하였다. Pressure bottle을 일정한 온도로 유지하기 위하여 순환식 항온조를 이용하였으며 50 bar를 견딜 수 있는 특수 재질로 코팅이 된 용기를 사용하였다. 증발기 내에 6 mm의 유리구슬을 충전시켜 포화효율을 증대시켰다. Steel tube 내에 기체의 응축을 막기 위해 항온조의 온도보다 높게 유지할 수 있도록 heating band를 사용하였다. 흡착공정중 흡착 column내부에 thermo couple를 설치하여 온도 변화를 측정하였다. 또한 전기로를 설치하여 column 외부 온도를 25 °C로 유지시켜주었다. 활성탄의 잔존수분은 증류수를 증기화하여 활성탄에 흡착시켜 mass balance를 통하여 구하였다. 불순물이 제거된 깨끗한 공기는 두개의 flow meter로 흘러가는데,

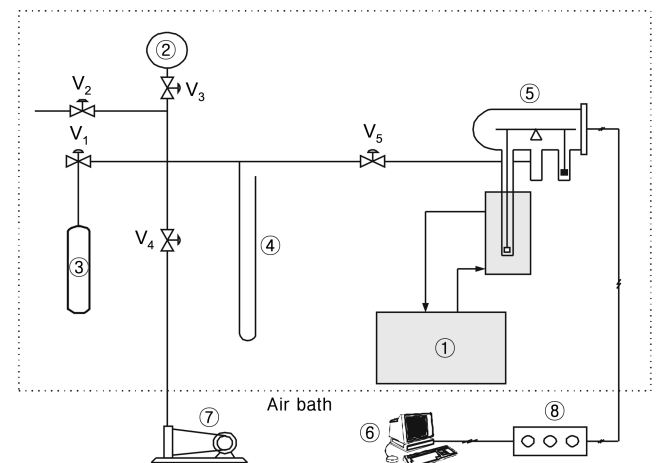
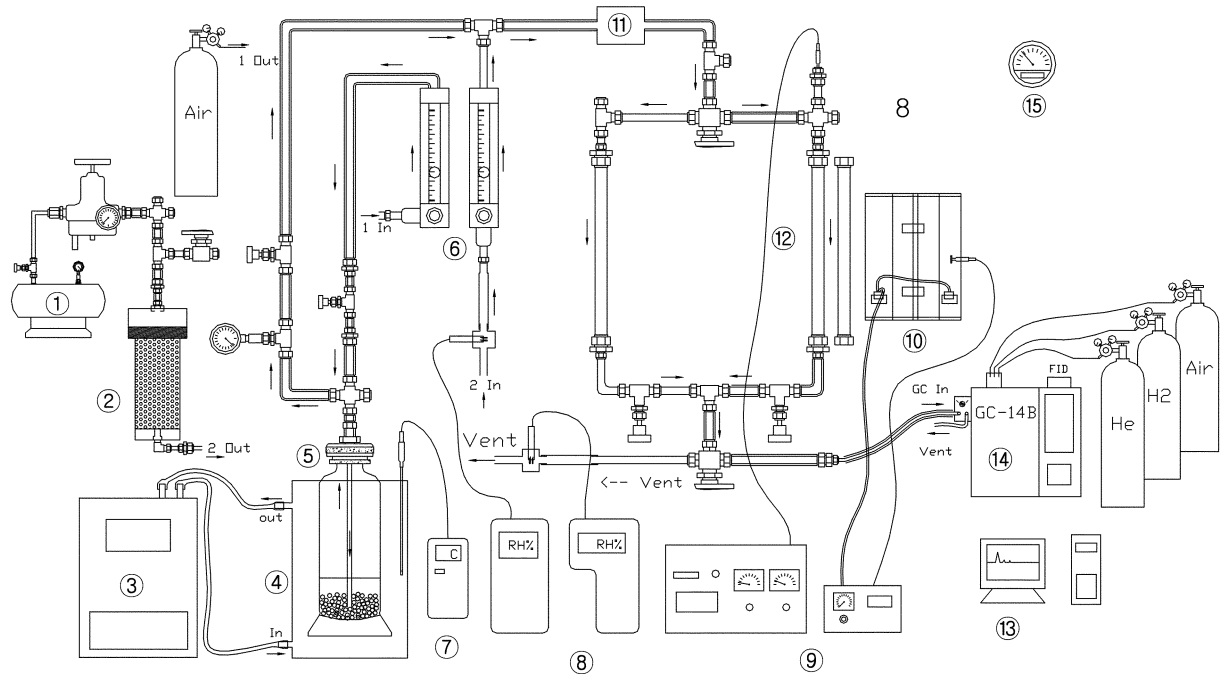


Fig. 1. Schematic diagram of the vapor sorption apparatus.

1. Constant temperature bath
2. Gas storage vessel
3. Liquid vessel
4. Manometer
5. Cahn electro balance
6. Data analysis computer
7. Vacuum pump
8. Constant unit


**Fig. 2. Flow diagram of adsorption system.**

- |                              |                             |                       |                 |
|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|
| 1. Air compressor            | 5. Pressure bottle          | 9. Digital controller | 13. P. C.       |
| 2. Silica gel                | 6. Flow meter               | 10. Furnace           | 14. G. C.       |
| 3. Constant temperature bath | 7. Thermocouple Thermometer | 11. Chamber           | 15. Thermometer |
| 4. Water bath                | 8. Humidity set             | 12. Adsorption column |                 |

하나의 사염화탄소가 들어있는 증발기로 보내어 사염화탄소와 접촉된다. 다른 하나는 사염화탄소와 섞인 공기기류를 일정농도, 일정유속으로 만든다. 두 가스상은 chamber로 들어가 혼합되고, 활성탄이 충전되어 있는 흡착탑으로 보내어 진다. 흡착 column을 통과한 사염화탄소는 Silica DC-120이 충전된 분리 칼럼과 불꽃이온화 검출기(FID)가 갖추어진 가스크로마토그래피(GC-14B, Shimadzu, Japan)로 분석하였으며 조작조건을 Table 3에 나타내었다. 사염화탄소의 농도는 증발기의 온도변화로 조절하였다. 또한, 공급기류중의 습도와 불순물을 제거하기 위해 Silca gel 충전탑을 공정초기에 도입하여 습도 및 불순물로 인

한 실험결과의 error값을 최소화하였다. Table 4에 실험조건을 나타내었다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 흡착평형

온도변화 공정을 모사하기 위해서는 온도에 따른 흡착평형량의 변화를 알아야 한다. 본 연구에서는 298.15 K, 308.15 K, 318.15 K에서 흡착평형실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 흡착평형실험 데이터를 여러 가지 평형 모델식으로 모사해 본 결과 Langmuir isotherm이 사염화탄소의 평형을 잘 모사해 줄 수 있었다. 그림에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 흡착량이 감소하였고 또한 각각의 온도에서 사염화탄소의 농도 증가에 따른 흡착량의 증가율이 평형농도가 2 mol/m<sup>3</sup> 이상에서 완만하게 상승함을 알 수 있었다. 활성탄 흡착제에 대한 사염화탄소의 흡착등온선은 Brunauer의 분류[31]에 따른 I 형이고 흡착량은 압력이 증가하거나 온도가 낮을수록 증가하는 일반적인 흡착특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 온도에 따른 Langmuir, Freundlich 그리고 Sips 등온식의 parameter를 계산하여 Table 5에 나타내었다. Fig. 4는 298.15 K에서 고정층 파로부터 얻은 결과로써 활성탄 잔존수분에 따른 흡착 평형량의 실험값과 Langmuir 식으로 모사한 값을 나타낸 것이다.

**Table 3. Operating conditions of gas chromatography**

| Items                 | Contents      |
|-----------------------|---------------|
| Packing material      | Silica DC-120 |
| Column length         | 5 m           |
| Carrier gas           | He            |
| Carrier gas flow rate | 50 ml/min     |
| Column temperature    | 150 °C        |
| Injector temperature  | 180 °C        |
| Detector temperature  | 180 °C        |
| Detector type         | FID           |

**Table 4. Experimental conditions for fixed bed adsorption**

| Bed length(m) | Velocity(m/sec) | Conc.(mol/m <sup>3</sup> ) | Water contents %(w/w) | Bath temp.(K) | Experimental temp.(K) |
|---------------|-----------------|----------------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| 0.2           | 0.48            | 0.120                      | 0, 5, 10, 20          | 298.15-308.15 | 298.15                |
|               |                 | 0.335                      |                       |               |                       |
|               | 1.01            | 0.058                      |                       |               |                       |
|               |                 | 0.166                      |                       |               |                       |

Bed porosity( $\epsilon_p$ ): 0.448, Packing density( $\rho_p$ ): 370.88 kg/m<sup>3</sup>

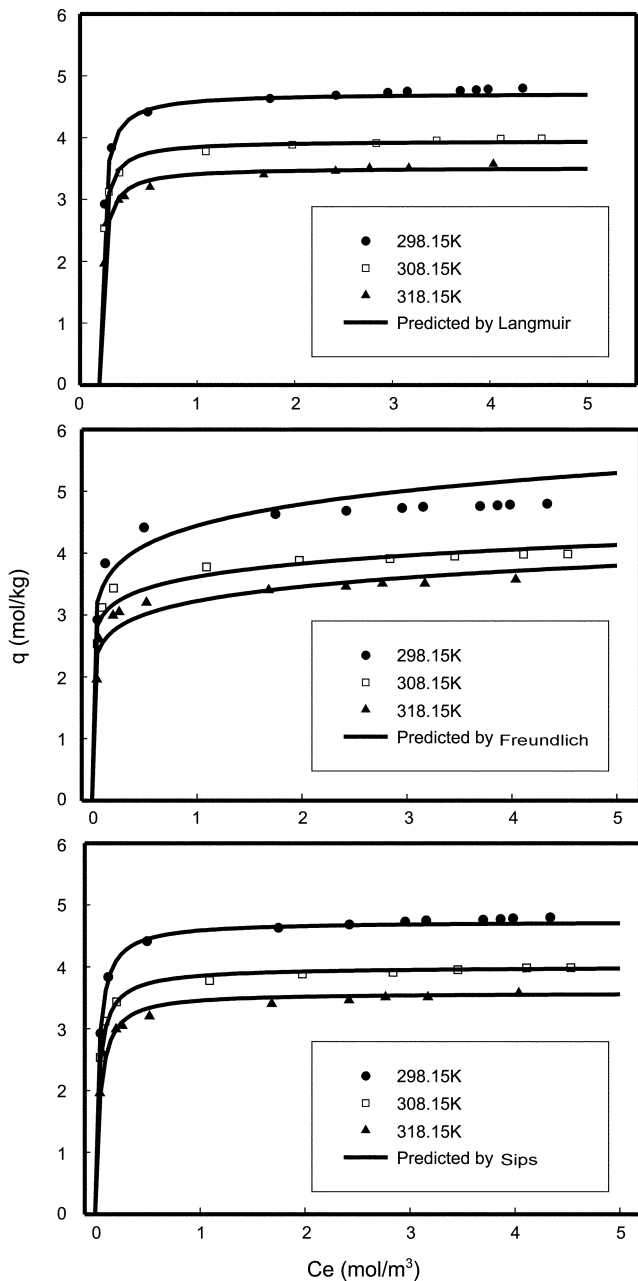


Fig. 3. Adsorption equilibrium data and Langmuir, Freundlich, Sips equation of  $\text{CCl}_4$  at different temperatures.

Table 5. Parameters for adsorption equilibrium isotherms

| Isotherm type | Parameters | Temperature |          |          |
|---------------|------------|-------------|----------|----------|
|               |            | 318.15 K    | 308.15 K | 298.15 K |
| Langmuir      | $q_m$      | 3.58        | 4.00     | 4.82     |
|               | $b$        | 20.48       | 23.26    | 22.92    |
|               | Error(%)   | 4.58        | 4.06     | 2.31     |
| Freundlich    | $k$        | 3.22        | 3.62     | 4.32     |
|               | $n$        | 9.88        | 12.11    | 10.75    |
|               | Error(%)   | 5.86        | 3.93     | 3.93     |
| Sips          | $q_m$      | 3.58        | 4.01     | 4.82     |
|               | $b$        | 27.76       | 25.19    | 25.14    |
|               | n          | 0.94        | 1.09     | 1.05     |
|               | Error(%)   | 3.66        | 1.53     | 3.56     |

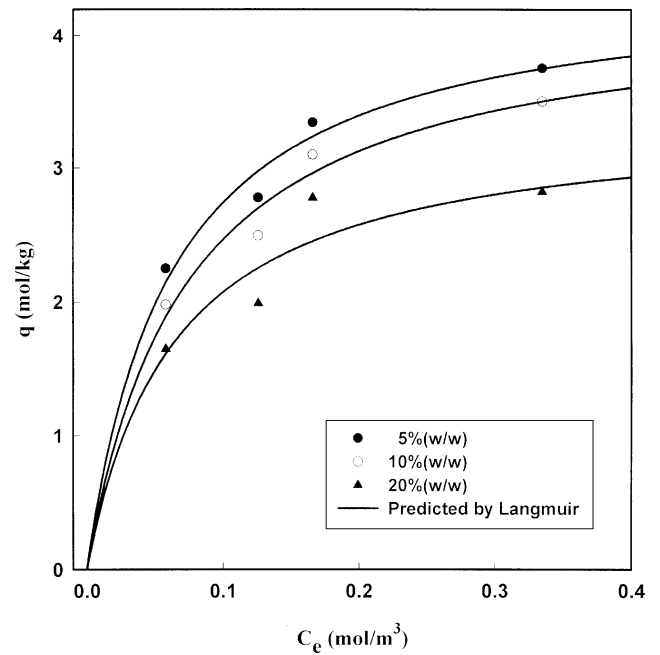


Fig. 4. Adsorption equilibrium data and Langmuir equation of  $\text{CCl}_4$  at different residual water contents of activated carbon(298.15 K).

Table 6. Langmuir parameters for adsorption equilibrium isotherms with respect to residual water of activated carbon

| Isotherm type | Parameters | Residual water contents of activated carbon(w/w) |       |       |
|---------------|------------|--|-------|-------|
|               |            | 5%   | 10%   | 20%   |
| Langmuir      | $q_m$      | 4.44   | 4.26  | 3.41  |
|               | $b$        | 16.13  | 13.77 | 15.56 |
|               | Error(%)   | 3.75   | 4.26  | 7.01  |

각각의 계산된 parameter값을 Table 6에 나타내었다. 실험 data로부터 알 수 있듯이 활성탄 내 잔존수분의 양이 증가할수록 흡착량은 감소하는 경향을 보였다. Error값은 평형식이 예측하는 흡착량과 실험치의 절대오차를 실험치로 나눈 평균상대오차로 나타내었다. 그 식은 다음과 같다.

$$\text{Average Relative Deviation(ARD)} = \frac{100}{N_d} \sum_{j=0}^{N_d} \frac{|q_j(\text{expt}) - q_j(\text{pred})|}{q_j(\text{expt})} \quad (13)$$

#### 4-2. 고정층 흡착

상업적으로 이용되고 있는 흡착 분리는 대개 고정층 장치를 이용하고 있다. 이것은 분리되어야 할 물질과 흡착제와의 친화도의 차이에 의하여 비교적 급격한 파과곡선을 얻을 수 있기 때문이다. 고정층 내에서 흡착물질의 거동을 고찰하기 위해서는 각 성분들의 파과곡선을 실험적으로 구함은 물론 모사적인 연구도 필요하게 되는데, 이것은 흡착제의 수명 및 재생시기의 결정 등 흡착장치의 설계에 중요한 자료가 되기 때문이다. 흡착물질의 파과곡선은 흡착평형, 물질이동 및 장치내의 유체역학적 특성에 따라 변하게 되는데 일반적으로 흡착층의 길이가 길거나 유속이 매우 느린 경우에는 흡착평형이 파과곡선을 지배하는 것으로 알려져 있고, 흡착층 내에서 유속이 빠른 경우는 물질이동의 영향이 상대적으로 크게 나타난다. 따라서 흡착 분리를 위한 파과곡선을 모사하는 경우는 흡착평형관계 및 물질이동 현상을 함께 고려하는 것이 바람직하다[32, 33].

Fig. 5와 6은 동일한 유속에서  $\text{CCl}_4$ 의 농도를 달리하여 실험한 결과

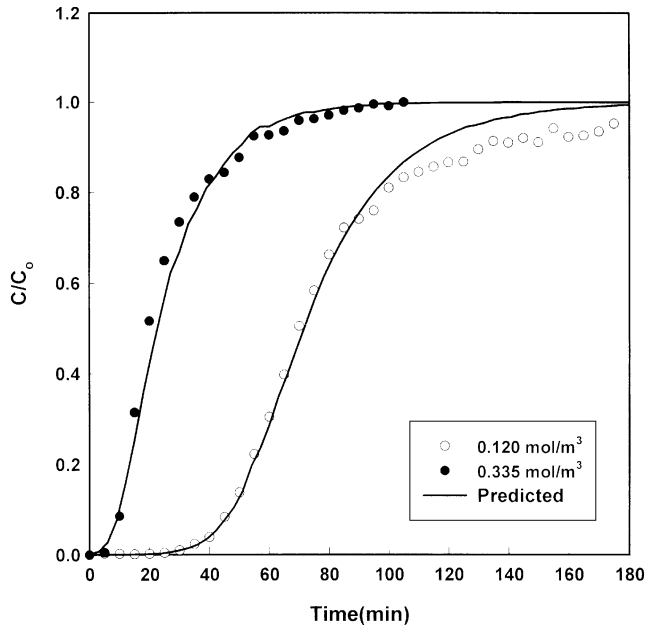


Fig. 5. Effect of initial concentration of  $\text{CCl}_4$  on behavior of adsorption breakthrough curves (298.15 K,  $v_o$ : 0.48 m/s, Dry carbon).

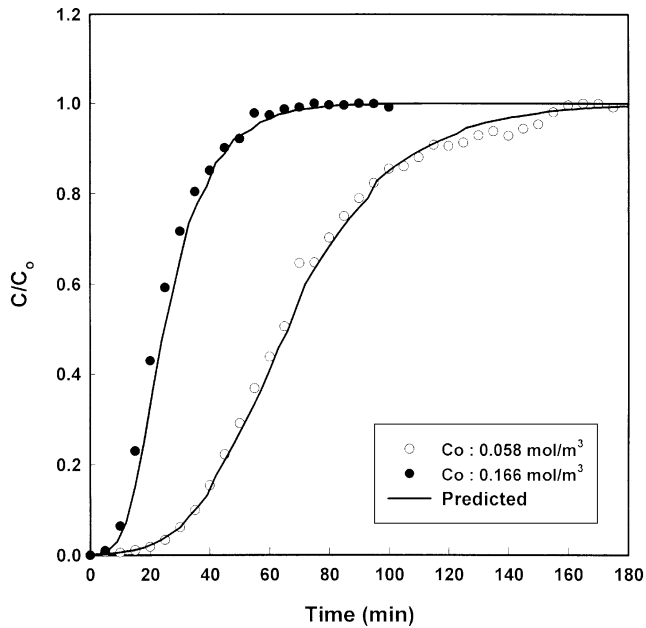


Fig. 6. Effect of initial concentration on behavior of adsorption breakthrough curves of  $\text{CCl}_4$  (298.15 K,  $v_o$ : 1.01 m/s, Dry carbon).

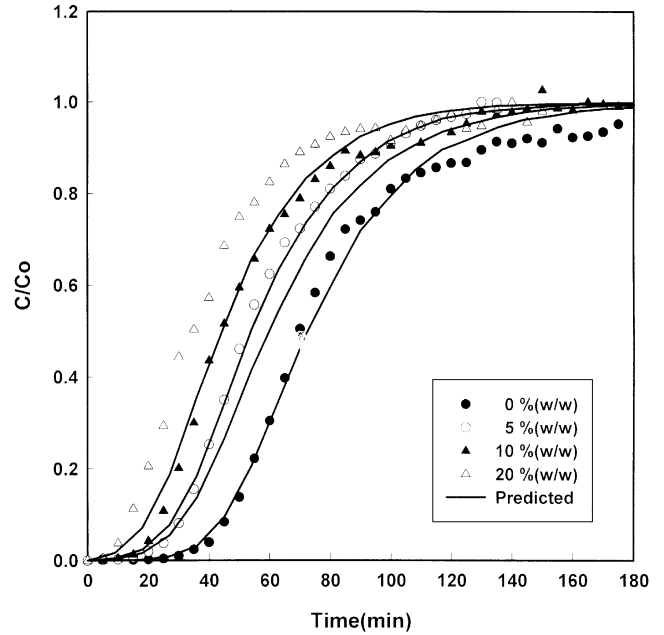


Fig. 7. Effect of water content in activated carbon on behavior of adsorption breakthrough curves of  $\text{CCl}_4$  (298.15 K,  $v_o$ : 0.48 m/s,  $C_o$ :  $0.120 \text{ mol/m}^3$ ).

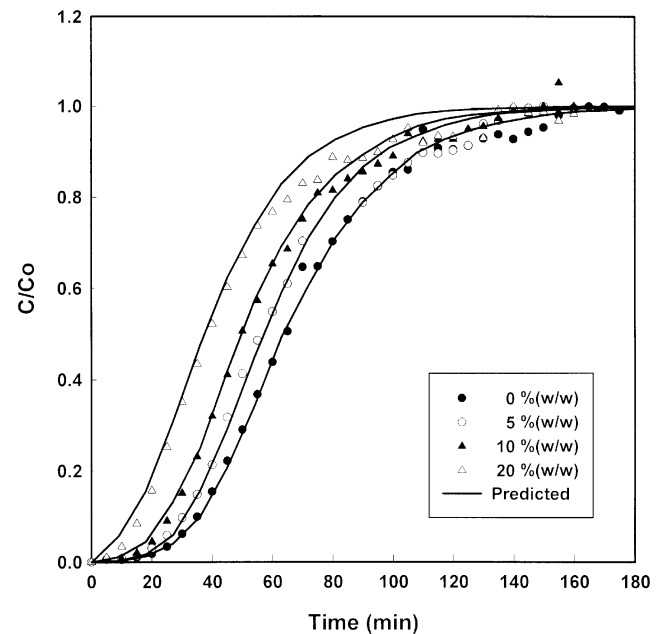


Fig. 8. Effect of water content in activated carbon on behavior of adsorption breakthrough curves of  $\text{CCl}_4$  (298.15 K,  $v_o$ : 1.01 m/s,  $C_o$ :  $0.058 \text{ mol/m}^3$ ).

이다. 그림에서 보듯이 파과곡선의 형태는 입구농도의 영향이 큰 것으로 나타났으며, 실험 데이터는 LDF 이론으로 모사한 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 공압 속도가 0.48 m/s일 때 활성탄에 대한 잔존수분량의 영향을 고찰하기 위해  $0.12 \text{ mol/m}^3$  농도에서 실험을 수행한 결과로서, 활성탄에서의 잔존 수분량이 증가할수록 파과가 빨리 일어나는 것을 볼 수 있었다. Fig. 8에서도 볼 수 있듯이, 이러한 경향은 공압속도가 1.01 m/s로 훨씬 높을 때도 나타남을 알 수 있다. 이는 활성탄 흡착 site에 수분이 흡착되어 사염화탄소의 흡착량을 줄이는 것으로 판단되며 분자크기 (물:  $3\text{\AA}$ , 사염화탄소:  $6\text{\AA}$ )를 비교해 볼 때, 흡착제의 미세 세공에 흡착되어있는 수분이 탈착되지 못하여 상대적으로 사염화탄소의 흡착 공간

을 줄이는 결과라고 볼 수 있다. 또한 사염화탄소 분자가 물 분자보다 흡착제 표면에 대한 친화력이 크기 때문에 사염화탄소 분자와 물 분자 사이의 경쟁흡착을 통하여 물 분자를 탈착 시키는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 9는 잔존수분함량이 5% (w/w)일 때 수분 탈착 곡선과 사염화탄소의 파과곡선을 동시에 나타낸 그림이며, 10% (w/w)와 20% (w/w)일 때도 5% (w/w)와 유사한 결과를 보여주었다. Fig. 7과 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 활성탄에서 수분의 함량이 증가할수록 수분의 탈착 시간이 길어지고 수분 함량이 5% (w/w)와 10% (w/w)에서는 반응초기 수분의 탈착이 급격히 되면서 사염화탄소의 흡착이 빠르게 진행되었다. 반면에

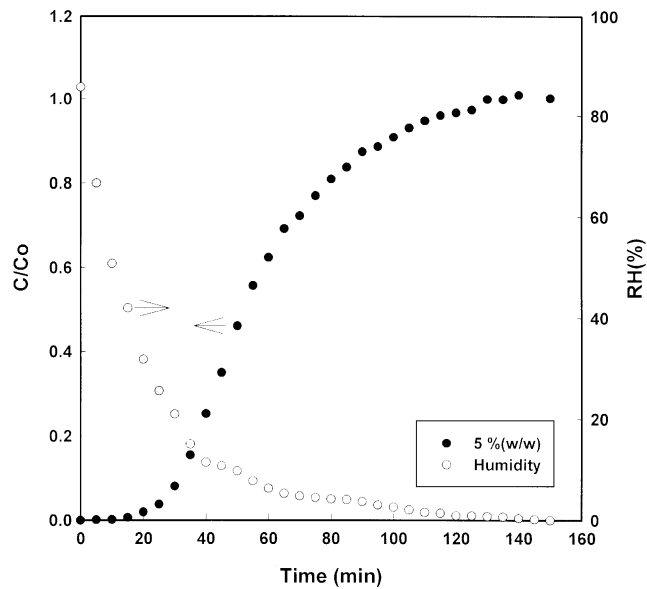


Fig. 9. Comparison of adsorption characteristics of  $\text{CCl}_4$  and desorption characteristics of water from 5%(w/w) water contented activated carbon(298.15 K,  $v_o$ : 0.48 m/s,  $C_o$ : 0.120 mol/m<sup>3</sup>).

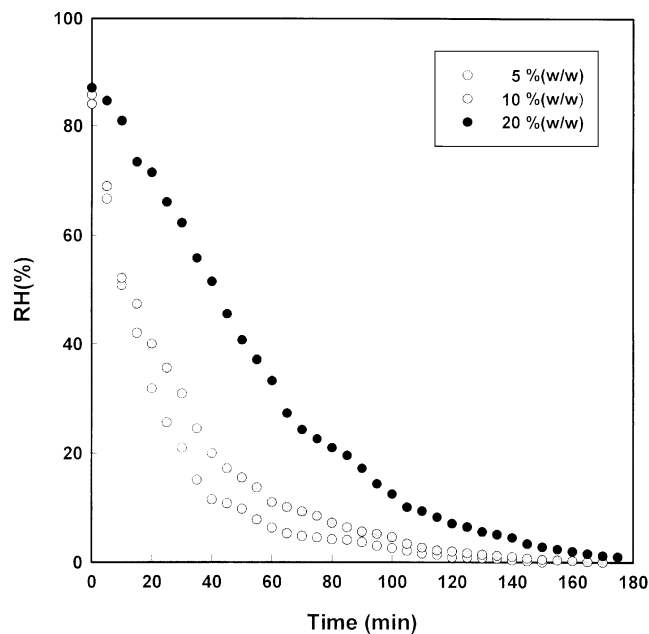


Fig. 10. Water desorption characteristics from pre-humidified activated carbons(298.15 K,  $v_o$ : 0.48 m/s,  $C_o$ : 0.120 mol/m<sup>3</sup>).

20%(w/w)에서는 수분 탈착이 아직 진행되는 과정에서 흡착이 종결되는 것으로 보아 흡착이 거의 마무리되는 지점에서 사염화탄소와 물의 혼합기체가 존재하여 농도 파과 곡선의 tailing에 기여함을 알 수 있었다. Fig. 11은 활성탄의 잔존수분량에 따른 1% 파과시간의 변화를 나타낸 그림이다. 동일한 유속에서 잔존수분량이 증가할수록 파과시간이 일찍 도달하였으며, 동일한 조건에서 사염화탄소의 농도가 낮을수록 활성탄 잔존수분 증가에 따른 파과시간의 기울기가 급격히 감소하였다. Fig. 12에 나타난 것과 같이 잔존수분량이 증가할수록 사염화탄소의 포화흡착량은 줄어드는 경향을 보였다. 그러나 상대적으로 흡착질의 농도가 높을 때는 Jonas 등[14]의 연구에서와 같이 수분함량이 파과시간이나 흡착량에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

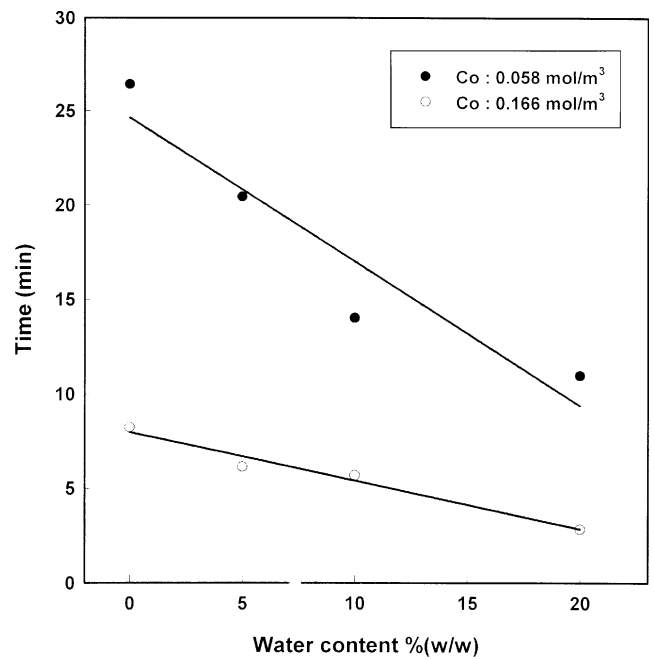


Fig. 11. Effect of residual water in activated carbon on 1% breakthrough time for different  $\text{CCl}_4$  concentration(298.15 K,  $v_o$ : 1.01 m/s).

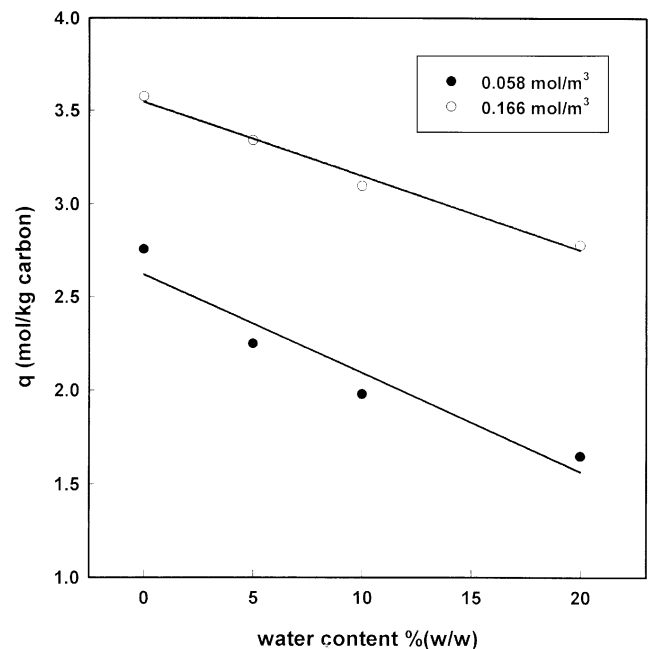


Fig. 12. Effect of residual water in activated carbon on adsorption capacities(298.15 K,  $v_o$ : 1.01 m/s).

#### 4.3. 파과곡선 측정과 모사

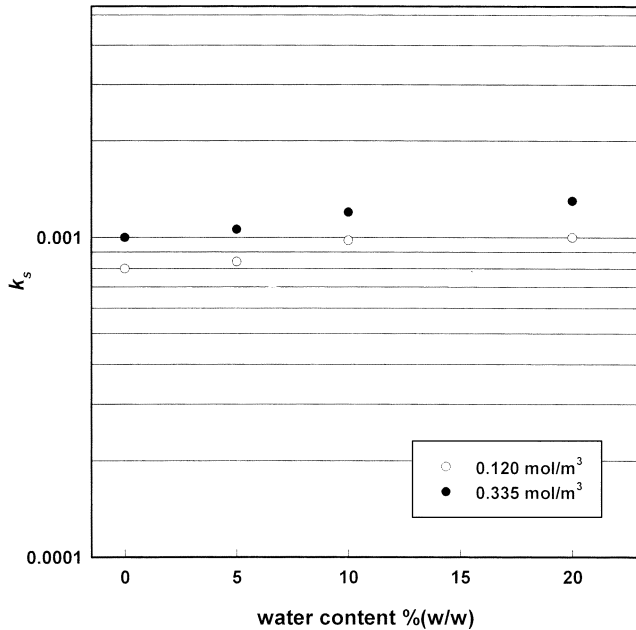
고정층 흡착탑에서 사염화탄소의 단일성분 파과곡선 측정은 공탑속도가 0.48 및 1.01 m/s 일 때 사염화탄소의 입구농도를 변화시키면서 파과곡선을 측정하고, 식 (6)과 식 (10)으로 구한 경막 물질전달 계수( $k_f$ ), 축방향 분산계수( $D_L$ )를 Table 7에 나타내었다. 모델 simulation으로 구한 입자내 물질전달계수(LDF 상수,  $k_p$ )와 표면확산계수( $D_s$ ) 값의 범위를 Table 8에 나타내었다. 입자내 물질전달계수는  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  s<sup>-1</sup> 범위에 있었으며 이를 Fig. 13에 도시해 본 결과 활성탄에서의 잔존수분량이 증

Table 7. Adsorption dynamic constants for fixed-bed model simulation

| Superficial velocity(m/s) | $k_f \times 10^3$ (m/s) | $D_L \times 10^3$ (m <sup>2</sup> /s) |
|---------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| 0.48                      | 1.02                    | 0.76                                  |
| 1.01                      | 1.59                    | 1.69                                  |

Table 8. Values of mass transfer coefficients and surface diffusivities obtained by fixed-bed model simulation with respect to residual water contents of activated carbon at different superficial velocities

| Superficial velocity(m/s) | $k_s \times 10^3$ (s <sup>-1</sup> ) | $D_s \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> /s) |
|---------------------------|--------------------------------------|--|
| 0.48                      | 0.80-1.30                            | 3.16-10.00                               |
| 1.01                      | 0.90-1.70                            | 1.74-5.66                                |

Fig. 13. Effect of residual water in activated carbon on mass transfer coefficients(298.15 K,  $v_o$ : 0.48 m/s).

가할수록  $k_s$ 값이 증가하는 경향을 보였다. Fig. 14는  $D_s$ 를 도시한 것으로  $D_s$ 값은  $10^{-8}$ - $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s범위에 있었으며 잔존수분량이 증가하면 할수록  $D_s$ 값이 증가하는 경향을 보였다.

## 5. 결 론

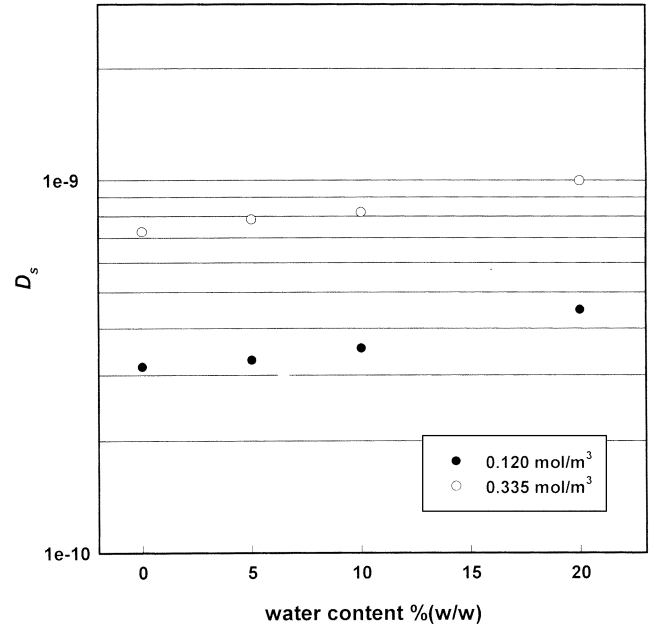
(1) 활성탄에서의 사염화탄소의 흡착평형은 Langmuir isotherm으로 잘 묘사 할 수 있었으며, 온도가 증가함에 따라 포화흡착량이 감소하고, 각각의 온도에서 사염화탄소의 분압증가에 따라 흡착량이 증가하였다.

(2) 공탐속도와 입구농도가 일정할 때 활성탄에 의한 사염화탄소의 흡착량은 고농도보다는 저농도에서 활성탄내의 잔존수분량이 증가할수록 감소하였다.

(3) 수분이 미리 흡착된 활성탄의 경우 물분자들은 시간에 대해 지수적으로 탈착되었으며, 수분의 함량이 증가할수록 사염화탄소의 파과시간은 빨라지고 흡착량은 감소하였다.

(4) 입자 내 물질전달계수와 표면확산계수는 잔존수분량이 증가할수록 선형적으로 증가하는 경향을 보였다.

(5) 수분이 미리 흡착된 활성탄에서의 흡착공정에서 사염화탄소의 고정층 흡착거동은 LDF model로 설명할 수 있었다.

Fig. 14. Effect of residual water in activated carbon on surface diffusivities (298.15 K,  $v_o$ : 0.48 m/s).

## 감 사

본 연구는 학술진흥재단연구비(KRF-YOO-316)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 사용기호

- $b$  : adsorption parameter
- $C$  : concentration in the fluid phase [mol/m<sup>3</sup>]
- $C_o$  : initial concentration of bulk fluid [mol/m<sup>3</sup>]
- $C_s$  : saturation concentration of the sorbate in the liquid phase [mol/m<sup>3</sup>]
- $C_e$  : equilibrium concentration [mol/m<sup>3</sup>]
- $d$  : column diameter [m]
- $D_e$  : effective diffusivity [m<sup>2</sup>/sec]
- $D_k$  : knuden diffusivity [m<sup>2</sup>/sec]
- $D_L$  : axial dispersion coefficient [m<sup>2</sup>/sec]
- $D_m$  : molecular diffusion coefficient [m<sup>2</sup>/sec]
- $D_s$  : effective surface diffusion coefficient [m<sup>2</sup>/sec]
- $L$  : distance through bed [m]
- $k$  : adsorption parameter
- $k_f$  : film mass transfer coefficient [m/sec]
- $k_s$  : solid mass transfer coefficient [s<sup>-1</sup>]
- $M$  : weight of sorbent particle [kg/mol]
- $q$  : equilibrium amount adsorbed on the adsorbent [mol/kg]
- $q^*$  : moles of adsorbate adsorbed per unit mass of adsorbent [mol/kg]
- $q_m$  : maximum adsorption capacity of adsorbent [mol/kg]
- $q_s$  : concnetration adsorbed on the surface of adsorbent [mol/kg]
- $r$  : radial distance [m]
- $r_{po}$  : mean pore radius [m]
- $R_p$  : particle radius [m]
- $T$  : temperature [K]
- $t$  : time [sec, hr]



|       |  |
|-------|--|
| $t_b$ | : time at break point [sec]            |
| $v$   | : interstitial velocity [m/sec]        |
| $v_o$ | : superficial velocity [m/sec]         |
| $V$   | : volume of solution [m <sup>3</sup> ] |
| $W$   | : weight of sorbents [kg]              |
| $Z$   | : axial distance [m]                   |

#### 그리스 문자

|              |   |
|--------------|---|
| $\epsilon$   | : void fraction                         |
| $\epsilon_b$ | : bed porosity                          |
| $\epsilon_p$ | : particle porosity                     |
| $\rho_b$     | : bed density [kg/m <sup>3</sup> ]      |
| $\rho_f$     | : fluid density [kg/m <sup>3</sup> ]    |
| $\rho_p$     | : particle density [kg/m <sup>3</sup> ] |
| $\tau_{s,p}$ | : tortuosity, surface, pore             |

#### 약자

|       |                   |
|-------|-------------------|
| $P_e$ | : peclet number   |
| Re    | : reynolds number |
| Sc    | : schmidt number  |

#### 참고문헌

- Mukhopadhyay, N. and Moreti, E. C.: "Current & Potential Future Industrial Practices for Reducing and Controlling Volatile Organic Compounds," American Institute of Chemical Engineers, New York(1993).
- Susan Budavari.: "The Merck Index," 11th, Merck & Co. Inc., New Jersey(1989).
- Rudy, E. N. and Carroll, L. A.: *Chem. Eng. Progress.*, **89**, 28(1994).
- Hwang, K. S., Choi, D. K. and Kong, S. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 159(1998).
- Parmele, C. S., O'Connell, W. L. and Basdekis, H. S.: *Chem. Eng.*, **86**, 58(1979).
- Barnebey, H. L.: *Chem. Eng. Prog.*, **67**, 49(1971).
- Lovett, W. D. and Cunliff, F. T.: *Chem. Eng. Prog.*, **70**, 43(1974).
- Yang, R. T.: "Gas Separation by Adsorption Process," Butterworths, Boston(1987).
- Ruthven, D. M.: "Principles of Adsorption and Adsorption Processes," Wiley, New York(1984).
- Cicerone, R. J., Stolarski, R. S. and Walters, S.: *Science*, **185**, 1165(1974).
- Wolf, K., Yezdani, A. and Yates, P.: *J. Air Wastedmanage Assoc.*, **41**, 1055(1991).
- Nelson, G. O., Correia, A. N. and Harder, C. A.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **37**, 280(1976).
- Okazaki, M., Tamon, H. and Toei, R.: *Japan. J. Chem. Eng.*, **11**, 209(1978).
- Jonas, L. A., Sansone, E. B. and Farris, T. S.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **46**, 20(1985).
- Werner, M. D.: *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **46**, 585(1985).
- Spirey, J.: *J. Env. Progress.*, **7**, 31(1988).
- Jang, B. H., Lee, S. S., Yeon, T. H. and Tie, T. E.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 516(1998).
- Gong, R. and Keener, T. C.: *J. Air Waste Mgmt. Assoc.*, **43**, 864(1993).
- Chou, M. S. and Chiou, J. H.: *J. Env. Eng.*, **5**, 437(1997).
- Delage, F., Pre, P. and Cloirec, D. L.: *J. Env. Eng.*, **12**, 1160(1999).
- Biron, E. and Evans, M. J. B.: *Carbon*, **36**, 1191(1998).
- Lee, C. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 69(1997).
- McKay, G., Blair, H. S. and Hindon, A.: *Indian J. Chem.*, **28A**, 356(1989).
- Wakao, N. and Funazkri, T.: *J. Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1375(1978).
- Karger, J. and Ruthven, D. M.: "Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids," Wiley, New York(1992).
- Malek, A. and Farooq, S.: *AIChE. J.*, **43**, 761(1997).
- Huang, C. C. and Fair, J. R.: *AIChE. J.*, **34**, 1861(1988).
- Edwards, M. F. and Richardson, J. F.: *J. Chem. Eng. Sci.*, **23**, 109(1968).
- Dean, J. A.: "Lange's Handbook of Chemistry," McGraw-Hill, New York(1999).
- Rackett, H. G.: *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 514(1970).
- McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P.: "Unit operations of Chemical Engineering," McGraw Hill, New York(1993).
- Moon, H. and Lee, W. K.: *J. Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1995(1986).
- Moon, H. and Lee, W. K.: *J. Chem. Eng. Sci.*, **43**, 1269(1988).